#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



## INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4:

C09K 19/34, 19/42

**A1** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/06401

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

6. November 1986 (06.11.86)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP86/00234

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1986 (19.04.86)

(31) Prioritätsaktenzeichen:

P 35 15 374.1

(32) Prioritätsdatum:

27. April 1985 (27.04.85)

(33) Prioritätsland:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(74) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOPF, Reinhard [DE/DE]; Schauflerpfad 22 A, D-1000 Berlin 27 (DE). SCHEUBLE, Bernhard [DE/DE]; Am Grenzweg 18, D-6146 Alsbach (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). KRAU-SE, Joachim [DE/DE]; Samuel-Morse-Strasse 14, D-6110 Dieburg (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]: Pfungstädterstrasse 31 D-6100 Darmstadt (DE) DE]; Pfungstädterstrasse 31, D-6100 Darmstadt (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühltal 6 (DE).

GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Strasse 93, D-6500 Mainz (DE). EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELL-SCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), ER (europ päisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SMECTIC LIQUID CRYSTALLINE PHASES

(54) Bezeichnung: SMEKTISCHE FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN

(57) Abstract

Compounds having the formula (I), R1-A1-A2-R2, wherein R1 and R2 represent each alkyl having between 1 and 15 atoms of carbon, one or two non-adjacent CH2 groups which may be substituted by -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CH halogen-, -CHCNand/or -CH=CH-, A1 represents 1,4-phenylene, trans-1,4-cyclohexylene or a single bond, and A<sup>2</sup> represents (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) or (j), wherein Z represents -O-CO-, -CO-O, -S-CO-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>or -CH2CH2-, provided that A2 is (k), (l), (m), (n), (o) or (p) in the case where A1 is a single bond. These compounds are useful as components of smectic liquid crystalline phases with chiral inclination.

## (57) Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I): R1-A1-A2-R2, worin R! und R2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH2-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHa-

$$A^{2} = \bigcirc_{N}^{(a)} - \bigcirc_{N}^{(b)} - \bigcirc_{N}^{(b)} - \bigcirc_{N}^{(c)} - \bigcirc_{N}^$$

logen-, -CHCN- und/oder -CH = CH- ersetzt sein können, A! 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und A<sup>2</sup> (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), oder (j) bedeutet, wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet, mit der Massgabe, dass A<sup>2</sup> (k), (l), (m), (n), (o), oder (p) bedeutet, falls A<sup>1</sup> eine Einfachbindung ist, eignen sich als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun <sup>v</sup> .	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	TT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JР	Japan	RO	Rumānien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
	Dänemark	MC	Monaco	TG	Tego
DK FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerik

# Smektische flüssigkristalline Phasen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I,

 $R^1-A^1-A^2-R^2$ 

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalo-gen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

A<sup>1</sup> 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und

15 
$$A^2$$
  $-\bigcirc N$   $-\bigcirc N$ 

$$-\stackrel{N}{\bigcirc} -\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} -\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} -, \quad -\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} -\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} -, \quad -z - \stackrel{N}{\bigcirc} -, \quad -z - \stackrel{N}{\bigcirc} -,$$

20
$$-Z-\langle O \rangle - \text{ oder } -Z-\langle O \rangle - \text{ bedeutet,}$$

wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH $_2$ O-, -OCH $_2$ - oder -CH $_2$ CH $_2$ - bedeutet, mit der Maßgabe, daß

25  $A^2$   $-\bigcirc$ ,  $-\bigcirc$ , -

$$-\frac{N}{0}$$
  $-\frac{N}{0}$  oder  $-\frac{N}{0}$  bedeutet, falls  $A^1$ 

eine Einfachbindung ist, als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen sowie chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften könnten hergestellt werden, in dem man Basis-Mischungen mit einer oder 10 mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44 (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende 15 Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektischen Eigenschaften der chiral getilteten Phase beruhen. 20 In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den 25 Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle 30 wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1 - 2 μm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch

zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrillten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiral getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc\*, jedoch auch SH\*, ST\*,  $S_J^*$ ,  $S_K^*$ ,  $S_C^*$ ,  $S_F^*$ ) ist deren geringe chemische, thermische und Photo-Stabilität. Eine weitere nachteilige Eigenschaft von Displays basierend auf derzeit verfügbaren chiral getilteten smektischen Mischungen ist, daß die Spontanpolarisation zu kleine Werte aufweist, so daß das Schaltzeitverhalten der Displays ungünstig beeinflußt wird und/oder der Pitch und/oder der Tilt und/oder die Viskosität der Phasen nicht den Anfor-20 derungen der Display-Technologie entspricht. Darüberhinaus ist meist der Temperaturbereich der ferroelektrischen Phasen zu klein und liegt überwiegend bei zu hohen Temperaturen.

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter
smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I
sind somit als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet.

Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders
stabile chiral getiltete smektische flüssigkristalline
Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen,
günstigen Werten für die Viskosität, insbesondere mit

5

10

15

breiten Sc\* Phasenbereichen, hervorragender Unterkühlbarkeit bis zu Temperaturen unter 0 °C ohne daß Kristallisation auftritt und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation herstellbar. P ist die spontane Polarisation in nC/cm<sup>2</sup>.

Es war zwar bekannt, daß unter den Verbindungen der Formel I die 5-n-Alkyl-2-(4-n-alkoxyphenyl)-pyrimidine als Komponenten smektischer Flüssigkristallmaterialien für die Thermographie (DD 148 676) bzw. als Komponenten von Guest-Host-Mischungen in elektrooptischen Bauelementen eingesetzt werden können (DD 129 699), es sind jedoch dort keinerlei Hinweise zu finden, daß diese Verbindungen als Komponenten chiral getilteter smektischer Mischungen für ferroelektrische Displays basierend z.B. auf der von Clark und Lagerwall beschriebenen SSFLC-Technologie verwendet werden können.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline smektische Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die Viskosität und/oder die spontane Polarisation und/oder den Phasenbereiche und/oder der Tiltwinkel und/oder den Pitch eines solchen Dielektrikums zu variieren.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der
Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand
der Erfindung sind ferner chiral getiltete smektische

flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristall-anzeigeelemente, insbesondere ferroelektrische elektro-optische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens drei, insbesondere mindestens fünf Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbin-10 dungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung aus-15 machen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Formel II, welche die Verbindungen der Teilformeln IIa bis IIi umfaßt:

	$R^4$ - $\bigcirc$ - $cox-\bigcirc-R^5$	IIa
20	$R^4$ —cox- $\circ$ - $R^5$	IIb
	$R^4$ -Cox-Cox-R <sup>5</sup>	IIc
	$R^4$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $R^5$	II₫
	$R^4$ - $\bigcirc$ - $R^5$	IIe
	$R^4$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $R^5$	IIf
25	$R^4$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $\bigcirc$ - $R^5$	IIg
	$R^4$ - $\sim$ - $\sim$ - $R^5$	IIh
	R <sup>4</sup>	IIi

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X ist vorzugsweise O. In den Verbindungen der Formeln IIa, IIb, IId, IIe, IIf und IIg kann auch eine 1,4-Phenylengruppe lateral durch Halogen oder CN, insbesondere bevorzugt durch Fluor, substituiert sein.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln IIa, IIb, IId und IIf, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils gerad
kettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Besonders bevorzugte Einzelverbindungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

15	Formel R <sup>4</sup> R <sup>5</sup>		R <sup>5</sup>	X
	IIa	n-Decyloxy	n-Heptyloxy	0
	IIa	n-Hexyloxy	n-Decyloxy	0
20	IIa	n-Octyloxy	n-Heptyl	0
	IIa	n-Octyloxy	n-Pentyl	0
25	IIa	n-Decyloxy	n-Heptyl	0
	IIa	n-Decyloxy	n-Pentyl	0
	IIf	n-Pentyl	n-Pentyl	0
30	IIf	n-Pentyl	n-Hexyl	0

10

25

Die Verbindungen der Teilformeln IIc, IIh und IIi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktserniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln IIc, IIh und IIi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktserniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel

$$R^4$$
- $\bigcirc$ 

worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die für IIc, IIh und IIi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer
Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement A, B oder C.

20 Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln IIIa, IIIb und IIIc:

CN

$$R'-Q^1-Q^2-R''$$
 $R'-Q^1-CH_2-CH-Q^2-R''$ 
 $R'-Q^3-Q^4-R'''$ 

IIIa

IIIb

5

10

20

25

30

R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen.  $Q^1$  und  $Q^2$  bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen  $Q^1$  und  $Q^2$  auch eine Einfachbindung.

 $Q^3$  und  $Q^4$  bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen  $Q^3$  und  $Q^4$  kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

Cl CN

| | |
der Struktur -CH\*- oder -CH\*-. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel IIIc sind diejenigen der Formel IIIc':

15 Alkyl
$$\left(A\right)$$
 $\left(O\right)$  $\left(O\right)$ 

worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen und n 0 oder 1 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I umfassen zweikernige und dreikernige Materialien. Von den zweikernigen, welche bevorzugt sind, sind diejenigen bevorzugt, worin  $\mathbb{R}^1$  n-Alkyl mit 7 bis 10, insbesondere 7 bis 9, C-Atome bedeutet. Verbindungen der Formel I mit  $\mathbb{R}^1$  = n-Heptyl oder n-Octyl verleihen den erfindungsgemäßen Phasen ein gutes Tieftemperaturverhalten, während die entsprechenden Verbindungen mit  $\mathbb{R}^1$  = n-Nonyl die  $S_A/S_C$ -Umwandlungstemperatur der erfindungsgemäßen Phasen zu erhöhen vermögen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Phasen enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>1</sup> n-Nonyl bedeutet und mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>1</sup> n-Heptyl oder n-Octyl bedeutet. Besonders bevorzugt

sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I, worin R<sup>1</sup> n-Heptyl, n-Octyl und n-Nonyl bedeutet. R<sup>2</sup> ist in den zweikernigen Verbindungen der Formel I vorzugsweise n-Alkoxy mit 6 bis 12, insbesondere mit 7 bis 10, C-Atomen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Phasen mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>2</sup> n-Hexyloxy, n-Heptyloxy oder n-Octyloxy (vorzugsweise n-Heptyloxy oder n-Octyloxy) bedeutet und mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>2</sup> n-Nonyloxy oder n-Decyloxy bedeutet. Die Summe 10 der C-Atome in den Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der bevorzugten zweikernigen Verbindungen der Formel I ist vorzugsweise 15 oder höher, besonders bevorzugt im Bereich 15 bis 20. Besonders bevorzugte Einzelverbindungen der Formel I sind in der folgenden Tabelle aufgeführt: 15

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A <sup>1</sup>
	n-Nonyl	n-Nonyloxy	-
20	n-Nonyl	n-Hexyloxy	-
	n-Octyl	n-Decyloxy	-
25	n-Octyl	n-Octyloxy	-
	n-Octyl	n-Heptyloxy	•
	n-Heptyl	n-Decyloxy	
30	n-Heptyl	n-Nonyloxy	-
	n-Pentyloxy	n-Octyl	<b>√</b> ⊙~
35	n-Hexyloxy	n-Hexyl	<b>√</b> ⊙≻
	n-Hexyloxy	n-Pentyl	(0)-
	n-Pentyloxy	n-Nonyl	
40	n-Octyloxy	n-Octyl	<del>-</del> ©>-

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I worin  $R^1$  n-Alkyl mit 7 bis 10 C-Atomen bedeutet und  $R^2$  n-Alkanoyloxy, n-Alkoxycarbonyl oder n-Alkylthio mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen ist.

- Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens eine dreikernige Verbindung der Formel I und/oder eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>2</sup> n-Alkylthio bedeutet. Diese Phasen zeichnen sich durch besonders hohe S<sub>C</sub>/S<sub>A</sub>-Umwandlungstemperaturen aus.
- 10 Ferner bevorzugt sind jedoch erfindungsgemäße Phasen enthaltend lediglich Verbindungen der Formel I, worin A<sup>1</sup> eine Einfachbindung bedeutet. Diese Phasen zeichnen sich durch ein besonders günstiges Tieftemperaturverhalten und besonders niedrige Viskositätswerte aus. Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I, worin mindestens eine Gruppe R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> einen verzweigtkettigen Alkyl- oder Alkoxyrest darstellt. Diese Phasen zeigen ebenfalls ein günstiges Tieftemperaturverhalten.
- 20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit jeweils vorzugsweise 5 bis 12, insbesondere 6 bis 10 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Alkyl und Alkoxy. Vorzugsweise ist
  eine der Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Alkyl. Eine besonders bevorzugte Kombination ist R<sup>1</sup> = Alkyl und R<sup>2</sup> = Alkoxy und
  ferner R<sup>1</sup> = Alkoxy und R<sup>2</sup> = Alkoxy. Besonders bevorzugt
  sind R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-Gruppen mit geradkettigem Alkylrest.
- Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend mindestens eine zweikernige Verbindung der Formel I worin R<sup>1</sup> n-Alkyl mit 7 bis 10 C-Atomen und R<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CH<sub>3</sub> oder -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH<sub>3</sub> bedeutet.

p ist vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 5 bis 9. q ist vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere bevorzugt 2. r ist 4 bis 10, insbesondere bevorzugt 5 bis 9. q kann auch > 2, z.B. 3 bis 5 sein.

- 10  $A^{1}$  ist vorzugsweise eine Einfachbindung oder im Falle  $A^{2} = Z {0 \choose N} , Z {0 \choose N} , Z {0 \choose N} oder <math>Z {0 \choose N} 1,4$ -Phenylen.

Z ist vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-. Weitere bevorzugte Bedeutungen für A<sup>2</sup> sind

$$-\langle 0 \rangle -\langle 0 \rangle - \text{ und } -z -\langle 0 \rangle -.$$

25

30

Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend 20 mindestens eine Verbindung der Formel

$$R_a - H - O - O - R_b$$
 oder  $R_a - H - O - O - R_b$ 

worin  $R_a$  Alkyl mit 3 bis 12 C-Atomen und  $R_b$  Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 12 C-Atomen bedeutet.  $R_a$  und  $R_b$  enthalten zusammen mindestens 15 C-Atome, vorzugsweise mindestens 17 C-Atome.

Besonders bevorzugt ist eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine flüssigkristalline Komponente mit negativer dielektrischer Anisotropie enthält, insbesondere eine erfindungsgemäße Phase dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente mit negativer dielektrischer Anisotropie mindestens eine das Strukturelement A, B oder C aufweisende Verbindung enthält.

Besonders bevorzugt ist ferner eine erfindungsgemäße

Phase, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens
eine Verbindung der Formel II enthält,

$$R^4-A^1-COX-A^2-R^5$$
 II

worin  $R^4$  und  $R^5$ jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht 10 benachbarte CH,-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-Qund/oder -CH=CH- ersetzt sein können, O oder S, 15 und  $A^1$  und  $A^2$ jeweils 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeuten, eine der Gruppen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gegebenenfalls auch 4,4'-Biphenylyl oder 20 trans, trans-4, 4'-Bicyclohexyl, bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße ferroelektrische Phasen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel V

$$R^{1}-Q^{1}-A-(Q^{2})_{q}-R^{2}$$
 v

25 worin

5

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen,
worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-,
CHCH<sub>3</sub>-O-, -CHCH<sub>3</sub>-, -CH-Halogen-, CHCN-,
-O-CO-, -O-COO-, -CO-O- und/oder -CH=CHersetzt sein können,

q 0 oder 1,

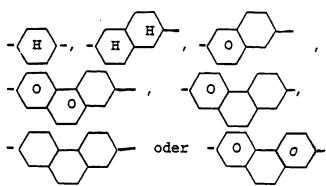
 $Q^1$  und  $Q^2$  jeweils unabhängig voneinander,  $-(A^\circ-Z^\circ)_p$ -, wobei

A٥ unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome, CH3- und/oder Nitril-Gruppen 5 substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH,-Gruppen durch -O- und/oder -S- und/oder eine -CH-CH2-10 Gruppierung durch -C=N- ersetzt sein können (Cy), oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome, CH<sub>2</sub>- und/oder Nitril-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, 15 worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können (Ph) bedeutet, einer der Reste A° auch 2,6-Naphthylen (Na) oder Tetrahydro-2;6-naphthylen (4H-Na), gegebenenfalls durch Halogen oder CN substituiert,

20 Z°, Z<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-COund Z<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>O-, OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CHCNCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHCNoder eine Einfachbindung, und

p 1, 2 oder 3, oder im Falle A = Tetra- oder
Octahydrophenanthren auch O bedeutet, wobei

Falle A =



mindestens eine Gruppe Z° -CHCNCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CHCNbedeutet und/oder in mindestens einer der Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CHCN-

5

ersetzt ist.

- Die Verbindungen der Formel V können geradkettige oder verzweigte Flügelgruppen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> haben. Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen können in Form des Racemates oder als optisch aktive Verbindungen eingesetzt werden. Achirale Basismischungen aus Verbindungen der Formel V und ggf. weiteren achiralen Komponenten können mit chiralen Verbindungen der Formel I oder auch zusätzlich mit anderen chiralen Verbindungen dotiert werden, um chiral getiltete smektische Phasen zu erhalten.
- 20 Besonders devorzugte kleinere Gruppen von Verbindunger sind diejenigen der Formeln V1 bis V18:

$$R^1$$
-Cy-Ph- $H$ - $R^2$  V1

$$R^1$$
-Ph-Ph- $\left(H\right)$ - $R^2$  V2

$$R^1$$
-Cy-Cy- $\left(H\right)$ - $R^2$  V3

$$25 R1-Cy-\left(H\right)-Ph-R2 V4$$

Vl6

R<sup>1</sup>-Ph-Z°-

15

$$R^{1}$$
  $O$   $O$   $-Z^{\circ}$   $H$   $CN$   $V17$   $R^{1}$   $CN$   $CN$   $V18$ 

Eine weitere besonders bevorzugte kleinere Gruppe von Verbindungen sind diejenigen der Formeln V19 bis V22:

$$R^1-A^\circ-Cy-(CH_2)_r-CHCN-C_sH_{2s+1}$$
 V19

$$R^1-A^\circ-A^\circ-Cy-(CH_2)_r-CHCN-C_sH_{2s+1}$$
 V20

worin r 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und (r+s)1 bis 14 ist.

Verbindungen der Formel I, die keine S<sub>c</sub>-Phasen aufweisen, eignen sich ebenfalls als Komponenten erfindungsgemäßer smektischer Phasen.

Die erfindungsgemäßen Fhasen können ferner auch Verbindungen der Formel

$$R^1$$
- $O$ -CH=N- $O$ - $R^2$ 

enthalten, worin  $\mathbb{R}^1$  und  $\mathbb{R}^2$  die bei Formel V angegebene 20 Bedeutung haben.

Alle Komponenten der erfindungsgemäßen Phasen sind entweder bekannt oder in an sich bekannter Weise analog zu bekannten Verbindungen herstellbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In den Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Die Werte für die spontane Polarisation gelten für Raumtemperatur. Es bedeuten ferner: K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 5 10 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
  - 8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 10 ist unterkühlbar bis -1°,  $K/S_C$  11° und  $S_C/S_A$  49°.

## Beispiel 2

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 50 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 15 15 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 7 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 7 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 7 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
  - 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 20 ist unterkühlbar bis 0°,  $K/S_C$  6° und  $S_C/S_A$  50°.

## Beispiel 3

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

5

- 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester)

ist bis -3° unterkühlbar ohne daß Kristallisation eintritt und hat  $S_C/S_A$  44°.

#### Beispiel 4

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 10 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
    - 17 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
    - 17 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
    - 11 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
- 15 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester)

ist bis -6° unterkühlbar ohne daß Kristallisation eintritt und hat  $S_{C}/N$  32°.

#### Beispiel 5

- 20 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
  - 22 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 25 13 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 11 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyl-phenylester)

ist bis -5° unterkühlbar und hat  $S_C/S_A$  46,1°,  $S_AN$  57,6° und N/I 67,6°.

#### Beispiel 6

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 5 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
- 10 25 % trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester)

ist bis 0° unterkühlbar und hat  $S_C/S_A$  36,9°,  $S_A/N$  61° und N/I 68,5°.

## Beispiel 7

- 15 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
  - 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 20 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 10% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester) und
  - 10% r-1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexan
- 25 hat  $S_C/S_A$  43,3°,  $S_A/N$  64,5° und N/I 75°.

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyl-oxyphenylester) und
- 10 10% 1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethan

hat  $S_C/S_A$  40,0°,  $S_A/N$  59,9° und  $N/I_0.72,5°$ .

#### Beispiel 9

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 15 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 20 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester) und
  - 10 % 1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-ethan

hat  $S_C/S_A$  40,5°,  $S_A/N$  60,6° und N/I 72°.

#### 25 Beispiel 10

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxyphenylester),
    - 3,5% trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-hexanoyloxy-cyclohexan und
- 10 6,5% trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-octanoyloxy-cyclohexan

hat  $S_C/N$  49,5° und N/I 68,7°.

Beispiel 11

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 15 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-heptylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
- 20 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-2-octylpyrimidin und
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-butyl-cyclohexan

hat  $S_C/S_A$  34,5°,  $S_A/N$  56,6° und N/I 66,0°.

10

15

Beispiel 12

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
  - 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxyphenylester)

wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-Hexyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(1-methylheptylester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisation der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte für P gelten jeweils für 10° unterhalb des Sc\*/SA\*-Übergangs.

Zugabe von X % des chiralen Dotierstoffés

20	x	s <sub>c</sub> *	S <sub>A</sub> *	Ch I	P
	0,95	40,5	65,0	69,1	0,05
	1,95	45,5	65,1	68,9	0,12
•	3,11	41,3	65,2	68,6	0,21
	4,07	37,3	65,0	67,7	0,33
25	4,93	29,5	64,8	66,9	0,43
•	7,36	19,7	64,7	66,1	0,60
	9,96	-	64,5	65,2	

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit 1,09 (2,07 %) der chiralen Verbindung 4-(1-Methylpropoxy)-4'-cyanbiphenyl dotiert. Die dotierte Phase zeigt S\*/S\*A 42,4 (26,5), S\*/Ch 65,7 (67,4) und Ch/I 68,9 (68,8).

## Beispiel 14

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit 1,10 (1,96) % der chiralen Verbindung 4-(1-Methylpropyl)-4'-cyanbiphenyl dotiert. Die dotierte Phase zeigt Sc/Sk 42,9 (26,9).

## Beispiel 15

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-2-Methylbutylphenyl)-benzoesäure-(p-hexylphenylester)

dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des chiralen Dotierstoffes

	<b>x</b>	s <sub>C</sub> * s <sub>A</sub> *	Ch	I
5	1,00	52,3 65	5,2 69,7	
	2,00	52,6 64	1,8 70,3	
10	3,02	52,8 65	5,0 70,2	
	4,27	53,2 64	1,8 70,6	
	6,15	54,7 64	1,2 70,4	•
15	10,12	55,6 62	2,5 73,9	
	19,97	56,9	- 80,4	-
20	30,30	57,1	<b>-</b>	·
	40,46	54,3	<b>-</b> .	
	50,00	55,0	_	
15	6,15 10,12 19,97 30,30 40,46	53,2 64 54,7 64 55,6 62 56,9 57,1 54,3	1,8 70,6 1,2 70,4 2,5 73,9 - 80,4	-

30

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-Octyl-phenyl)-benzoesäure-(p-2-methylbutylphenylester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	Sc*	s <sub>A</sub> *	Ch	I
5	1,00	51,5	65,5	70,0	-
	2,15	50,6	66,0	70,4	
10	2,94	49,6	66,3	70,7	
	4,06	48,8	66,6	70,9	
	5,61	47,4	67,5	71,6	
15	6,33	46,4	68,3	72,3	
	8,01	44,5	70,3	72,9	
20	10,21	42,3	71,0	73,8	
	15,24	32,2	72,8	74,8	
	20,79	< 0			

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 13 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 22 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 18 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 30 18 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
  - 11 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-phenylester)

ئتے ۔ منتز میں

5

wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-2-Methylbutylphenyl)-benzoesäure-(p-hexylphenyl-ester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des chiralen Dotierstoffes

	x	s <sub>c</sub> *	SA*	Ch I
10	0,5*	44,9	55,4	56,8
	2,0*	47,0	57,1	68,4
15	5,0*	47,5	55,4	70,1
-	10,0	50,5	58,3	70,5

<sup>\*</sup> Diese Mischungen sind bis 0° unterkühlbar.

## Beispiel 18

20 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

	38,3 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
	2,0 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
	36,1 %	2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5,9 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
25	5,9 %	2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5,9 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
	5,9 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin

ist bis unter 0° unterkühlbar und hat  $S_{\rm C}/S_{\rm A}$  53,5°,  $S_{\rm A}/N$  67,5° und N/I 70°.

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4-(5-hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisation bei 20° der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

10	Х	s <sub>c</sub> * s	* Ch	I	P
·	3	48,1	65	68,7	1,08
15	6	41,0	64,1	68,1 .	2,14
	10	34,5	63	68	3,12

Die mit 10 % des chiralen Materials dotierte Mischung zeigt einen Tiltwinkel von 14,3° bei einer Pitchhöhe von 16,2 µm bei einer Temperatur von jeweils 20°.

#### Beispiel 20

25

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4-(5-Nonylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat dotiert.

Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisation der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des chiralen Dotierstoffes

	X	S <sub>C</sub> * S <sub>A</sub>	* Ch	ı	P
5	3	41	68	72	0,50
	6	34,5	68,5	71	0,71
10	10	26,5	69	69,5	0,87

15

20

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4'Nonyloxybiphenyl-4-yl-2-chlorpropionat dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisation der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte für Pogelten jeweils für 10° unterhalb des Sc\*/Sa\*-Übergangs.

Zugabe von X % des chiralen Dotierstoffes

	x	s <sub>c</sub> * s <sub>A</sub>	* Ch	I	P .
	0,5	50,1	64,2	69,3	0,1
	2	45,7	64	. 69	0,2
	3	42,3	63,7	68,6	0,3
25	4	40,8	63,1	68, <del>4</del>	0,5
	5	37,1	62,7	68,1	0,6
	10	24,5	61	67,9	0,8

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
  - 7 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

ist bis ca. 0° unterkühlbar und hat  $S_C/S_A$  52°,  $S_A/N$  54° und N/I 56°.

## 10 Beispiel 23

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 15 10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
  - 7 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

7 % 2-p-Octyloxycarbonylphenyl-5-nonylpyrimidin ist bis ca. 0° unterkühlbar und hat  $S_{C}/S_{A}$  46,5°,  $S_{A}/N$  53° und N/I 54,5°.

#### 20 Beispiel 24

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 34,5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 32,5 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 2,0 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 5,0 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

- 5,0 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 10,0 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
- 11,0 % 2-p-Octylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin

ist bis ca. 10° unterkühlbar und hat  $S_C/S_A$  55°,  $S_A/N$  5 68,5° und N/I 75°.

Beispiel 25

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 40 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 10 20 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 8 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 8 % 2-p-Octylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin und
  - 4 % 2-p-Hexylphenyl-5-p-hexyloxyphenylpyrimidin

hat  $S_C/S_A$  57,5°,  $S_A/N$  67° und N/I 74°.

15 Beispiel 26

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 8 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 8 % 2-p-Undecanoyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Octylphenyl-5-p-octyloxyphenylpyrimidin,
  - 7 % 2-p-Nonylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin und
  - 11 % 2-p-Pentylphenyl-5-p-hexyloxyphenylpyrimidin
- 25 hat  $S_{C}/S_{A}$  63°,  $S_{A}/N$  74° und N/I 81°.

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
  - 7 % 2-p-2-Oxadodecylphenyl-5-octylpyrimidin .

#### Beispiel 28

- 10 Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus
  - 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 15 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
  - 8 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-(trans-4-octylcyclohexyl)-pyrimidin.

#### 20 Beispiel 29

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
  - 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

- 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
- 10 % 2-p-(1,4-Dioxaundecyl)-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Alle als Beispiele aufgeführte achirale Basismischungen 5 können mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt werden und als ferroelektrische Materialien eingesetzt werden.

## Beispiel 30

Zu einer Lösung von 0,01m (2,7 g) 3-(4-Heptyloxyphenyl)-10 pyridin (welches durch Kopplung von 4-Heptyloxyphenylmagnesiumbromid und 3-Brompyridin erhältlich ist) in 30 ml trockenem Toluol tropft man unter Stickstoff bei +15 °C eine Lösung von 0,01m n-Butyllithium (15 %ig in n-Pentan). Danach wird die Reaktionsmischung noch 4 h 15 am Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird chromatographisch über eine Kieselgelsäule mit Diisopropylether als Laufmittel 20 gereinigt. Man erhält 2-Butyl-5-p-heptyloxyphenylpyridin, K. 80°.

#### Beispiel 31

Zu einer Lösung von 0,01m 3-Pentylpyridin, welches

durch Kopplung von Pentylmagnesiumbromid und 3-Brompyridin erhältlich ist, in 30 ml Toluol tropft man
bei -20 °C unter Stickstoff eine Lösung von 0,01m
4-Heptyloxyphenyllithium, dargestellt aus 4-Bromheptyloxybenzol und Lithium, in 30 ml Toluol. Die

Reaktionsmischung wird 4 h zum Sieden erhitzt und

nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Diisopropylether als Laufmittel chromatrographisch gereinigt. Man erhält 2-p-Heptyloxyphenyl-5-pentylpyrimidin.

Analog werden die homologen 2-p-Alkoxyphenyl-5-alkyl-pyridine hergestellt.

## 10 Beispiel 32

20

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 10 % 2-p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl-5-pentyl-pyridin,
  - 25 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-butylcyclohexan,
  - 13 % r-1-Cyan-cis-4-(4"-heptylbiphenyl-4-yl)-1hexylcyclohexan,
- 5 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
  - 9 % optisch aktives R-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)phenyl-2-chlorpropionat

zeigt K -10° Sc\* 68°  $S_A$ \* 73° Ch 99° I und eine spontane Polarisation von 8,1 nC/cm<sup>2</sup>.

## Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 22 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 21 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
  - .5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
- 5 % 2-p-Heptanoylphenyl-5-hexylpyridin,
  - 10 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-y1)-2-(1-cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
  - 12 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyl-biphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan
- zeigt K -15° Sc\* 58°  $S_A$ \* 64° Ch 82° I und eine spontane Polarisation von 20 nC/cm<sup>2</sup>.

#### Beispiel 34

## Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 30 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 3 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-octylpyridin,
- 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
- 16 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan und
- 10 % Ethyl-2-[p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenoxyl]propanoat (optisch aktiv)
- zeigt K -21° Sc\* 61° S<sub>A</sub>\* 65° Ch 81° I und eine spontane Polarisation von 9 nC/cm².

Beispiel 35

- 15 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
  - 30 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 11 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-butylcyclohexan,
- 20 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonyloxybiphenyl-4-yl)-1-25 octylcyclohexan und
  - 10 % R-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenyl-2-chlorpropionat

zeigt K -10° Sc\* 61°  $S_A$ \* 66° Ch 85 I und eine spontane Polarisation von 12 nC/cm².

25

#### Beispiel 36

## Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
- 3 % p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpicolinat,
  - 3 % p-Hexyloxyphenyl-5-heptyloxypicolinat, .
  - 3 % p-Octyloxyphenyl-5-nonylpicolinat und
  - 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat
- 20 zeigt K -12° Sc\* 65° S<sub>A</sub>\* 69 Ch 89° I und eine spontane Polarisation von 12 nC/cm².

## Beispiel 37

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
- 5 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyridin,
- 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)l-octylcyclohexan,
- 5 14 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxy-biphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan und
  - 11 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1-cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan
- zeigt K -25° Sc\* 67 S<sub>A</sub>\* 74° Ch 88° I und eine spontane
  Polarisation von 27 nC/cm².

25

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend 15 aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin.
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,
    - 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
    - 3 % p-Hexyloxybenzoesäure-(6-pentyloxypyridazin-3ylester),
- 30 3 % p-Hexyloxybenzoesäure-(6-heptyloxyppyridazin-3ylester),

- 3 % p-Heptyloxybenzoesäure-(6-heptyloxypyridazin-3-ylester) und
- 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

20

25

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 10 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 15 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)l-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,
  - 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
  - 3 % 6-(p-Heptyloxyphenyl)-3-hexylpyridazin,
  - 3 % 6-(p-Heptyloxyphenyl)-3-heptylpyridazin,
  - 3 % 6-(p-Nonyloxyphenyl)-3-heptylpyridazin und
  - 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 5 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)l-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
  - 3 % 1-(p-Heptyloxyphenyl)-2-(5-heptylpyridin-2-yl)-ethan.
  - 3 % 1-(p-Nonyloxyphenyl)-2-(5-heptylpyridin-2-yl)-ethan,
  - 3 % 1-(p-Nonyloxyphenyl)-2-(5-nonylpyridin-2-yl)-ethan, und
- 20 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

## Beispiel 41

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 30 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

```
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
l-octylcyclohexan,
```

- 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
  - 3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-heptyloxypyridin-2-yl)-ethan,
  - 3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-octyloxypyridin-2-yl)-ethan,
  - 3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-nonyloxypyridin-2-yl)-ethan und
  - 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

10

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 20 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,
- 30 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,

- 3 % 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-y1)-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-y1)-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-nonylpyrimidin und
- 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

## Beispiel 43

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin;
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)l-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
- 20 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)1-butylcyclohexan,
  - 3 % 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyridin,
  - 3 % 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyridin.
  - 3 % 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-nonylpyridin uni
- 25 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend

5 aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
- 15 l-hexylcyclohexan, 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
  - 1-butylcyclohexan,
  - 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptyloxypyrazin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptyloxypyrazin
- 20 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonyloxypyrazin und
  - 10 % chirales. R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

#### Beispiel 45

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus folgenden 25 racemischen Verbindungen:

- 10 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin (F. 29°, K. 60°)
- 6 % 2-p-(6-Methyloctyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin (F. 3°, K. 56°),
- 8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
  (F. 10°, K. 59°),

15

- 4 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin (F. 3°, K. 58°),
- 8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-undecylpyrimidin (F. 20°, K. 59°),
- 5 3 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin (F. 41°, K. 62°),
  - 6 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin (F. 23°, K. 62°) und
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-cyclohexan

sowie 10 % optisch aktives R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat zeigt K -18° Sc\*  $66^{\circ}$  S<sub>A</sub>\*  $70^{\circ}$  Ch 82° T, eine spontane Polarisation von 8 nC/cm² und eine Schaltzeit von 350  $\mu$ s für 2  $\mu$ m bei 12 V und 20°.

#### Beispiel 46

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus folgenden racemischen Verbindungen:

- 20 10 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin (F. 29°, K. 60°)
  - 6 % 2-p-(6-Methyloctyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin (F. 3°, K. 56°),
- 8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin 25 (F. 10°, K. 59°),
  - 4 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin (F. 3°, K. 58°),
  - 8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-undecylpyrimidin (F. 20°, K. 59°),

- 3 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin (F. 41°, K. 62°),
- 6 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin (F. 23°, K. 62°),
- 5 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
  - 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-cyclohexan,
  - 6 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1-cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
  - 4 % optisch aktives p-[p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenoxymethyl]-benzoesäure-2-octylester

zeigt K -15° Sc\*  $60^{\circ}$  S<sub>A</sub>\*  $66^{\circ}$  Ch  $80^{\circ}$  I, eine spontane Polarisation von 9 nC/cm² und eine Schaltzeit von 300  $\mu$ s für 2  $\mu$ m bei 12 V und 20°.

## Beispiel 47

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin (Racemat),
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 32 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)1-octylcyclohexan,
  - 13 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)1-hexylcyclohexan,

- 3 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 10 % optisch aktives Ethyl-2-[p-(-5-nonylpyrimidin-2-yl)phenoxy]-propanoat
- 5 zeigt K <  $-30^{\circ}$  Sc\* 59° S<sub>A</sub>\*.

15

25

30

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
  - 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
  - 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-cyclohexan,
  - 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1octylcyclohexan,
    - 3 % p-Octylthiobenzoesäure-S-(6-nonyloxypyridazin-3ylester),
- 7 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
  - 10 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxy-biphenyl-4-y1)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan zeigt Sc\* 63° S<sub>A</sub>\* 66° Ch 84° I und eine spontane Polarisation von 20 nC/cm<sup>2</sup>.

Bei den in den Beispielen 33, 37, 46 und 48 eingesetzten Gemischen von optisch aktiven Materialien ist jeweils ein Zusatz bestrebt, eine rechtshändige Verdrillung zu erzeugen, während der andere Zusatz bestrebt ist, eine linkshändige Verdrillung zu erzeugen.

Eine flüssigkristallne Phase bestehend aus 2-p-Hexyloxyphenyl-5-octylpyrimidin, 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, 5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin, 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin, 3 % 3-p-Pentyloxyphenyl-6-hexyloxypyridazin. 10 3 % 3-p-Pentyloxyphenyl-6-octyloxypyridazin, 3 % 3-p-Hexyloxyphenyl-6-hexyloxypyridazin, 25 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butylcyclohexan. 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexyl-15 cyclohexan, 5 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan, 5 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonyloxybiphenyl-4-yl)-1octylcyclohexan und 20 11 % optisch aktives Ethyl-2-/p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)phenoxy7-propanoat zeigt Sc\* 58° S<sub>a</sub>\* 64° Ch 79° I und eine spontane

Polarisation von 8 nC/cm<sup>2</sup>.

## Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I,

$$R^{1}-A^{1}-A^{2}-R^{2}$$

5

10

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils-Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalo-gen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

A<sup>1</sup> 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und

wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH $_2$ O-, -OCH $_2$ - oder -CH $_2$ CH $_2$ - bedeutet, mit der Maßgabe, daß

$$A^2$$
  $-\bigcirc N$   $-$ 

$$-\stackrel{N}{\bigcirc}$$
  $-\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc}$   $-\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc}$  oder  $-\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc}$   $-\stackrel{\bigcirc}{\bigcirc}$  bedeutet, falls  $A^1$ 

- eine Einfachbindung ist, als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen.
- Chirale getiltete smektische flüssigkristalline
   Phase enthaltend mindestens drei Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1.
- Chirale getiltete smektische flüssigkristalline
   Phase mit mindestens einer Verbindung der Formel I
   nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
   eine flüssigkristalline Komponente mit negativer
   dielektrischer Anisotropie enthält.
- Phase nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente mit negativer dielektrischer Anisotropie mindestens eine das Strukturelement A,
   B oder C

aufweisende Verbindung enthält.

5. Phase nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel II enthält,

$$R^4-A^1-COX-A^2-R^5$$

- worin  $R^4$  und  $R^5$ 5 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH2-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-Ound/oder -CH=CH- ersetzt sein 10 können, X O oder S, und  $A^1$  und  $A^2$ jeweils 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeuten, eine der Gruppen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> ggf. auch 15 4,4'-Biphenylyl oder trans, trans-4,4'-Bicyclohexyl, bedeuten.
- 6. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine Phase nach Anspruch 2, 3, 4 oder 5 enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 86/00234

CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all)      According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC					
Int. Cl. 4: C 09 K 19/34; C 09 K 19/42					
	S SEARCI				
		Minimum Documen	tation Searched 7	<del></del>	
Classification	Classification System Classification Symbols				
Int, Cl. <sup>4</sup>					
		Documentation Searched other to the Extent that such Documenta	han Minimum Documentation are included in the Fields Searched •		
		ONSIDERED TO BE RELEVANT 9 ion of Document, 11 with indication, where appr	mortate of the relevant negations 12	Relevant to Claim No. 13	
Category *	Citat	iou of Pocniment' with indication' wiste abbr	Ahieral at mis remarist hesselves		
P, X	EP, A,	P, A, 0151446 (MERCK) 14 August 1985, see page 5, lines 5-30; page 6, lines 1, 5 1-12, 18-29; page 11, lines 1-7			
P, X	EP, A,	A, 0139995 (MERCK) 08 May 1985, see page 5, lines 1-18; page 6, lines 1-12			
х .	US, A,	US, A, 4391730 (F. KUSCHEL) 05 July 1983, see column 1, lines 56-68; column 2, lines 37-53; column 4, lines 3-50			
х .	EP, A,	0144011 (CHISSO) 28 March 1984, se 1-10; page 5, claims 1-6	1,5		
x		0111695 (HOFFMANN— LA ROCHE 15-25; page 5, line 5; claims 1, 2, 4, 5,	1		
			No. and April 2 (18) All 2 (18) All 2 (18)	•	
	i				
			•		
				٠-	
*Special categories of cited documents: 19  *A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  *E" earlier document but published on rafter the international filling date  *L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  *D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  *P" document published prior to the international filling date but ister than the priority date claimed  *A" document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.					
IV. CERTIFICATION					
		ompletion of the International Search	Date of Mailing of this international Se		
14 August 1986 (14.08.86)   25 September 1986 (25.09.8 International Searching Authority   Signature of Authorized Officer			')		
European Patent Office					

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00234 (SA 13209)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/09/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent famil member(s)	Ly	Publication date
EP-A- 0151446	14/08/85		404117 192787	08/08/85 01/10/85
EP-A- 0139995	08/05/85 .		333596 088170	18/04/85 17/05/85
US-A- 4391730	05/07/83	None		
EP-A- 0144011	12/06/85	None		
EP-A- 0111695	27/06/84	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	106469 595521	20/06/84 17/06/86

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00234

I. KLA	I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>				
Nach	Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
Int Cl 4. C 09 K 19/34; C 09 K 19/42					
II. REC	HERCHIERT	E. SACHGEBIETE			
		Recherchierter Mi	ndestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifik	ationssystem	,	Classifikationssymbole		
Int. Cl.4					
		C 09 K 19/00			
		Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff ge unter die recherchierter			
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
IIL EINS	CHLÄGIGE	VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Art*		nnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13	
P,	EP,	A, 0151446 (MERCK) 14. Siehe Seite 5, Zeilen 5, 1-12, 18-29; Seite 11,	-30; Seite 6, Zeilen	1,5	
P,	EP,	A, 0139995 (MERCK) 8. M Seite 5, Zeilen 1-18; So 1-12		1 .	
x	US,	A, 4391730 (F. KUSCHEL) Spalte 1, Zeilen 56-68; 37-53; Spalte 4, Zeilen	Spalte 2, Zeilen	1,5	
х	EP,	A, 0144011 (CHISSO) 28. Seite 2, Zeilen 4-13; Se Seite 5, Ansprüche 1-6		1,5	
х.	EP,	A, 0111695 (HOFFMANN-LA 1984, siehe Seite 1, Ze Zeile 5; Ansprüche 1,2,	ilen 15-25; Seite 5,	1 .	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen 10:  "A" Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist meldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erfindung zugrundeliegenden Priorizips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist					
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeluhrt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen der geber gerte gegen gehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kate-					
bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist licht worden ist					
IV. BESCHEINIGUNG					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. August 1986  25 SEP 1986					
The state of the s				teten	
Internationale Recherchenbehorde  Europäisches Patentamt			BOSS		

# ANHANG ZUM IN TERNATIONALEN RECHERCHENBERICH'I ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00234 (SA 13209)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/09/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffent- lichung
EP-A- 0151446	14/08/85	DE-A- 3404117 JP-A- 60192787	/
EP-A- 0139995	08/05/85	DE-A- 3333596 JP-A- 60088170	T 1'
US-A- 4391730	05/07/83	Keine	
EP-A- 0144011	12/06/85	Keine,_	
EP-A- 0111695	27/06/84	JP-A- 59106469 US-A- 4595521	